

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

Alkoxyated fatty acid alkyl ester preparation with optimum washing power at low temperature - involves using catalyst system of alkali or alkaline earth) hydroxide and/or alkali alcoholate with alkylene glycol, useful as surfactant

Patent Number : DE19611508

International patents classification : C07C-051/00 C07C-067/26 C07C-069/28 B01J-023/02 B01J-031/02 C07B-041/04 C07C-067/29 C07C-069/24 C07C-069/52

• Abstract :

DE19611508 C In the preparation of alkoxyated fatty acid alkyl esters of formula $R1CO(OCH2CH(R2))n-R3$ (I) by base-catalysed alkoxylation of fatty acid ester, the catalyst comprises a mixture of (a) alkali(ne earth) hydroxide and/or alkali alcoholate and (b) alkylene glycol; in which $R1CO = 6-22C$ acyl with 0 and/or 1, 2 or 3 double bonds; $R2 = H$ or methyl; $R3 = 1-22C$ alkyl; and $n =$ average of 1-20. Preferably in (I), $R1CO =$ linear, saturated 12-18C acyl group; $R2, R3 =$ methyl; and $n = 8-15$. The catalysts are (a) potassium hydroxide (KOH) and/or sodium methylate (NaOMe) and (b) ethylene glycol. The amounts of catalyst components used are 0.1-1.5 wt.% (a) and 0.5-5 wt.% (b) w.r.t. end product. Alkoxylation is carried out in known manner at 140-180 deg. C and autogenous pressure.

USE - (I) are useful as surfactants.

ADVANTAGE - (I) obtained using this system of homogeneous catalyst and co-catalyst have nearly the theoretical hydroxyl number and very low cloud point. They have optimum washing power at lower temperatures than usual. (Dwg.0/0)

US6008391 A In the preparation of alkoxyated fatty acid alkyl esters of formula $R1CO(OCH2CH(R2))n-R3$ (I) by base-catalysed alkoxylation of fatty acid ester, the catalyst comprises a mixture of (a) alkali(ne earth) hydroxide and/or alkali alcoholate and (b) alkylene glycol; in which $R1CO = 6-22C$ acyl with 0 and/or 1, 2 or 3 double bonds; $R2 = H$ or methyl; $R3 = 1-22C$ alkyl; and $n =$ average of 1-20.

Preferably in (I), $R1CO =$ linear, saturated 12-18C acyl group; $R2, R3 =$ methyl; and $n = 8-15$. The catalysts are (a) potassium hydroxide (KOH) and/or sodium methylate (NaOMe) and (b) ethylene glycol. The amounts of catalyst components used are 0.1-1.5 wt.% (a) and 0.5-5 wt.% (b) w.r.t. end product. Alkoxylation is carried out in known manner at 140-180 deg. C and autogenous pressure.

USE - (I) are useful as surfactants.

ADVANTAGE - (I) obtained using this system of homogeneous catalyst and co-catalyst have nearly the theoretical hydroxyl number and very low cloud point. They have optimum washing power at lower temperatures than usual.

• Publication data :

Patent Family : DE19611508 CI 19970717 DW1997-32 C07C-069/28 4p * AP: 1996DE-1011508 19960325 WO9735830 A1 19971002 DW1997-45 C07C-067/26 Ger 13p AP: 1997WO-EP01326 19970317 DSNW: JP US DSRW: AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE EP-889872 A1 19990113 DW1999-07 C07C-067/26 Ger FD: Based on WO9735830 AP: 1997EP-0915375 19970317; 1997WO-EP01326 19970317 DSR: BE DE DK ES FR GB IT NL SE

US6008391 A 19991228 DW2000-07 C07C-051/00

FD: Based on WO9735830 AP: 1997WO-EP01326 19970317; 1998US-0155372 19980925

EP-889872 B1 20001227 DW2001-02 C07C-067/26 Ger FD: Based on WO9735830 AP: 1997EP-0915375 19970317; 1997WO-EP01326 19970317 DSR: BE DE DK ES FR GB IT NL SE

Priority n° : 1996DE-1011508 19960325; 1998US-0155372 19980925

Covered countries : 19

Publications count : 5

Cited patents : EP-619291

• Patentee & Inventor(s) :

Patent assignee : (HENK) HENKEL KGAA (COGN-) COGNIS DEUT GMBH

Inventor(s) : LLOSAS BIGORRA J; SUBIRANA PI R; BIGORRA LLOSAS J; PI SUBIRANA R

• Accession codes :

Accession N° : 1997-343153 [32]
Sec. Acc. n° CPI : C1997-110465

• Derwent codes :

Manual code : CPI: A02-A07 A05-H01A A10-D03 A10-E08B A12-W12C D11-D01F E10-G02B1 E10-G02E N01-A N01-B
Derwent Classes : A25 D25 E17

• Update codes :

Basic update code : 1997-32
Equiv. update code : 1997-45; 1999-07; 2000-07; 2001-02

THIS PAGE BLANK (USPTO)



①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Patentschrift
⑩ DE 196 11 508 C 1

⑤① Int. Cl.⁶:
C 07 C 69/28
C 07 C 69/52
C 07 C 67/29
B 01 J 31/02
C 07 B 41/04
B 01 J 23/02
// C 07 C 31/30, 31/20

②① Aktenzeichen: 196 11 508.6-44
②② Anmeldetag: 25. 3. 96
④③ Offenlegungstag: —
④⑤ Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 17. 7. 97

DE 196 11 508 C 1

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑦③ Patentinhaber:
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

⑦② Erfinder:
Subirana Pi, Rafael, Dr., Granollers, ES; Llosas
Bigorra, Joaquim, Dr., Sabadell, ES

⑤⑥ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht gezogene Druckschriften:
NICHTS ERMITTELT

⑤④ Verfahren zur Herstellung alkoxylierter Fettsäurealkylester

⑤⑦ Es wird ein Verfahren zur Alkoxylierung von Fettsäurealkylestern vorgeschlagen, bei dem man als Katalysatoren Mischungen von (a) Alkali- und/oder Erdalkalihydroxiden und/oder Alkalialkoholaten und (b) Alkylenglycolen einsetzt. Die Katalysatoren sind in der Reaktionsmischung löslich, die Produkte zeichnen sich durch einen besonders niedrigen Trübungspunkt aus.

DE 196 11 508 C 1

Beschreibung

Gebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Alkoxylierung von Fettsäurealkylestern in Gegenwart eines homogenen Katalysator/Co-Katalysator-Systems.

Stand der Technik

Alkoxylierte Alkylester, vorzugsweise sogenannte Methylesterethoxylate, stellen bekannte nichtionische Tenside dar, die wegen ihrer ausgezeichneten Waschleistung in letzter Zeit erheblich an Interesse gewonnen haben. Übersichten hierzu finden sich beispielsweise in J. Am. Oil Chem. Soc. 56, 873 (1979) bzw. J. Am. Oil Chem. Soc. 72, 781 (1995).

Die Anlagerung von Alkylenoxiden an Verbindungen mit aciden Wasserstoffatomen, vorzugsweise an primäre Alkohole, gelingt in Gegenwart verschiedenster, in der Regel alkalischer Katalysatoren. Typische Beispiele sind Kaliumhydroxid oder Natriummethylat, die in Form alkoholischer Lösungen zugesetzt werden, oder aber heterogene Schichtverbindungen vom Typ der Hydrotalcite, die man als Feststoffe in die Reaktionsmischung einbasiert. Die Insertion von Alkylenoxiden in die Carboxylesterbindung ist hingegen wesentlich schwieriger und gelingt nur unter Einsatz besonderer Katalysatoren.

Aus den beiden Patentschriften EP-B1 0 339 425 und EP-B1 0 523 089 (Henkel) ist die Verwendung von calcinierten bzw. mit Fettsäuren modifizierten Hydrotalciten für die Ethoxylierung von Fettsäureestern bekannt. In der Offenlegungsschrift DE-A1 44 46 064 (Lion) wird vorgeschlagen, die Ethoxylierung von Methylestern in Gegenwart von Mischmetalloxiden durchzuführen, deren Oberfläche mit Metallhydroxiden bzw. Metallalkoxiden modifiziert worden ist. Diese Verfahren weisen jedoch eine Reihe von Nachteilen auf: Der Einsatz heterogener, d. h. im Reaktionsgemisch nicht löslicher Katalysatoren ist technisch aufwendiger, da der Feststoff nicht wie eine Flüssigkeit über eine automatische Dosiervorrichtung eingebracht werden kann, sondern üblicherweise von Hand in der Reaktor geschaufelt werden muß. Auch die Abtrennung bereitet Probleme, da der Katalysator in der Regel so feinteilig ist, daß die Filtration nur über spezielle Filterkerzen gelingt. Ein Verbleiben des Katalysators im Reaktionsendprodukt ist indes auch nicht möglich, da es sonst zu Austrübungen und zu Sedimentation kommen kann. Auch aus anwendungstechnischer Sicht sind die mit heterogenen Katalysatoren erzielten Ergebnisse nicht immer zufriedenstellend: So läuft die Reaktion zwar in der Regel sehr rasch ab, es werden jedoch üblicherweise Produkte erhalten, die eine deutlich unterhalb des theoretischen Wertes liegende Hydroxylzahl aufweisen. In der Konsequenz werden Produkte erhalten, deren Trübungspunkte unerwünscht hoch liegen. Da das Optimum der Waschleistung nichtionischer Tenside jedoch bekanntlich erst oberhalb ihres Trübungspunktes erreicht wird, besteht ein Bedürfnis nach alkoxylierten Alkylestern, deren Trübungspunkt so niedrig als möglich liegt.

Die Aufgabe der Erfindung hat somit darin bestanden, neue Katalysatoren für die Alkoxylierung von Fettsäurealkylestern zur Verfügung zu stellen, die frei von den geschilderten Nachteilen sind und sich dabei einerseits im Reaktionsprodukt lösen und andererseits Produkte mit verbesserter Hydroxylzahl und niedrigerem Trübungspunkt liefern.

Beschreibung der Erfindung

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von alkoxylierten Fettsäurealkylestern der Formel (I),



in der R^1CO für einen linearen oder verzweigten Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und 0 und/oder 1, 2 oder 3 Doppelbindungen, R^2 für Wasserstoff oder eine Methylgruppe, R^3 für einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen und n für Zahlen von durchschnittlich 1 bis 20 steht, bei dem man als Katalysatoren Mischungen von

- (a) Alkali- und/oder Erdalkalihydroxiden und/oder -alkoholaten und
- (b) Alkylenglycolen

einsetzt

Während Alkalihydroxide alleine die Alkoxylierung von Alkylestern nicht katalysieren und die Verwendung von Alkalialkoholat-Katalysatoren zu Produkten mit sehr hohem Trübungspunkt führt, wurde überraschenderweise gefunden, daß der Zusatz von Alkylenglycolen zu diesen Katalysatoren die Aktivität und/oder Selektivität signifikant verbessert. Unter Einsatz des erfindungsgemäßen Systems aus homogenem Katalysator und Co-Katalysator werden jedoch überraschenderweise alkoxylierte Alkylester erhalten, die eine Hydroxylzahl in der Nähe der Theorie aufweisen und sich durch einen sehr niedrigen Trübungspunkt auszeichnen.

Fettsäurealkylester

Die als Einsatzstoffe in Betracht kommenden Fettsäurealkylester leiten sich von gesättigten und/oder ungesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 Kohlenstoffatomen und Alkoholen mit 1 bis 22, vorzugsweise 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ab. Typische Beispiele sind Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butyl- und/oder Stearylester von Capronsäure, Caprylsäure, 2-Ethylhexansäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Isotridecansäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmoleinsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselin-säure, Linolsäure, Linolensäure, Elaeostearinsäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Behensäure und Erucasäure sowie deren technischen Mischungen, die z. B. bei der Druckspaltung von natürlichen Fetten und Ölen oder bei der Reduktion von Aldehyden aus der Roelen'schen Oxosynthese anfallen. Vorzugsweise werden als Einsatzstoffe Kokos- und/oder Talgfettsäuremethylester eingesetzt.

Katalysatoren

Als Katalysatorkomponente (a) kommen Alkalihydroxide, Erdalkalihydroxide, Alkalialkoholate und/oder Erdalkali-alkoholate in Betracht. Typische Beispiele sind Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Magnesiumhydroxid, Calciumhydroxid, Bariumhydroxid, Natriummethylat, Kalium-tert.butylat, Calciummethylat und/oder Magnesiummethylat. Vorzugsweise werden Kaliumhydroxid und/oder Natriummethylat eingesetzt. Die Einsatzmenge der Katalysatoren (a) beträgt üblicherweise 0,1 bis 1,5 und insbesondere 0,4 bis 1 Gew.-% — bezogen auf die Endprodukte.

Als Katalysatorkomponente (b) — also als Co-Katalysator — kommen Alkylenglycole mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen in Frage, wie beispielsweise Ethylenglycol, Diethylenglycol, Propylenglycol und/oder Dipropylenglycol. Die Einsatzmenge der Co-Katalysatoren beträgt üblicherweise 0,5 bis 5 und vorzugsweise 1 bis 4 Gew.-% — ebenfalls bezogen auf die Endprodukte.

Alkoxylierung

Die Alkoxylierung kann in an sich bekannter Weise durchgeführt werden. Hierzu legt man üblicherweise den Alkylester in einem Druckreaktor mit Rührer vor und setzt den homogenen Katalysator beispielsweise als Lösung in Wasser, vorzugsweise aber in Methanol zu. Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, den Autoklav vor der Reaktion gründlich mit Stickstoff zu spülen, um alle Spuren von Luftsauerstoff zu entfernen und etwa als Lösungsmittel eingesetztes Methanol durch Evakuieren zu entfernen. Danach wird der Druckbehälter aufgeheizt, wobei die Alkoxylierung vorzugsweise bei Temperaturen im Bereich von 140 bis 180 und insbesondere von 160 bis 170°C durchgeführt wird. Das Alkylenoxid, bei dem es sich um Ethylenoxid, Propylenoxid oder Mischungen von beiden handeln kann, wird über einen Heber in den Reaktor eingepreßt, wobei der autogene Druck bis auf etwa 5 bar ansteigen kann. Vorzugsweise werden pro Mol Alkylester durchschnittlich 1 bis 20 und insbesondere 8 bis 15 Mol Alkylenoxid, vorzugsweise Ethylenoxid eingesetzt. Die Anlagerung des Alkylenoxids erfolgt dabei statistisch, d. h. bei der Insertion handelt es sich um keine hochselektive Reaktion bei der 1 Mol Fettsäurealkylester mit exakt n Mol Alkylenoxid reagiert. Vielmehr wird ein komplexes Gemisch unterschiedlich hoch alkoxylierter Ester erhalten. Das Ende der Reaktion ist daran zu erkennen, daß der Druck im Reaktor auf etwa 0,5 bar abfällt. Aus Sicherheitsgründen empfiehlt es sich, die Mischung noch weitere 30 min zu rühren, ehe der Reaktor abgekühlt und entspannt wird. Der alkalische Katalysator kann, falls gewünscht, durch Zugabe von Säuren, beispielsweise Phosphorsäure, Essigsäure, Milchsäure oder dergleichen neutralisiert werden.

Gewerbliche Anwendbarkeit

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen alkoxylierten Fettsäurealkylester weisen Hydroxylzahlen in der Nähe der Theorie auf und zeichnen sich durch vergleichsweise niedrige Trübungspunkte auf. Gegenüber vergleichbaren Produkten des Stands der Technik, die unter Verwendung anderer Katalysatoren hergestellt worden sind, wird das optimale Waschvermögen somit bei niedrigeren Temperaturen erreicht.

Beispiele

Allgemeine Herstellvorschrift

In einem 1-l-Rührautoklaven wurden 256 g (1 mol) technischer C_{12/18}-Kokosfettsäuremethylester vorgelegt und mit der vorgesehenen Menge Katalysator in methanolischer Lösung (ca. 30 Gew.-%ig) versetzt. Der Autoklav wurde verschlossen und dreimal abwechselnd mit Stickstoff gespült und evakuiert, um die Anwesenheit von Luftsauerstoff auszuschließen und das Lösungsmethanol abzutrennen. Anschließend wurde die Reaktionsmischung unter Stickstoffabdeckung auf 165°C erhitzt und portionsweise 484 g (11 mol) Ethylenoxid eingebracht, wobei der autogene Druck zunächst bis auf 3,5 bar anstieg. Die Reaktion wurde fortgeführt, bis der Druck auf 0,5 bar abgesunken war. Nach weiteren 30 min Nachrührzeit wurde der Druckreaktor abgekühlt und entspannt. Die Ergebnisse der Versuche sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Die Mengenangaben bei den Katalysatoren beziehen sich auf das Endprodukt. Die theoretische Hydroxylzahl betrug 23,2.

Tabelle 1

Ethoxylierung von Kokosfettsäuremethylester

Bsp.	Katalysator	[Kat.] Gew.-%	Co-Katalysator	[Co-Kat.] Gew.-%	VZ	OHZ	TpP. °C
1	Kaliumhydroxid	0,4	Ethylenglycol	3,8	77,4	29,3	53,0
V1	Calc. Hydrotalcit	1,0	ohne	-	79,4	6,4	64,5
V2	Kaliumhydroxid	1,0	ohne	-	*	*	*
V3	Kaliumhydroxid	1,0	Laurinsäure	0,5	*	*	*
V4	Natriummethylat	1,2	ohne	-	73,1	21,2	69,0
V5	Natriummethylat	0,8	Methoxyethanol	0,33	75,4	14,7	70,5

Legende: VZ = Verseifungszahl
 OHZ = Hydroxylzahl
 TpP. = Trübungspunkt
 * = keine Umsetzung

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von alkoxylierten Fettsäurealkylestern der Formel (I),



in der R^1CO für einen linearen oder verzweigten Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und 0 und/oder 1, 2 oder 3 Doppelbindungen, R^2 für Wasserstoff oder eine Methylgruppe, R^3 für einen linearen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen und n für Zahlen von durchschnittlich 1 bis 20 steht, durch basenkatalysierte Alkoxylierung von Fettsäurealkylestern, dadurch gekennzeichnet, daß man als Katalysatoren Mischungen von

- (a) Alkali- und/oder Erdalkalihydroxiden und/oder Alkalialkoholaten und
- (b) Alkylenglycolen

einsetzt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man ethoxylierte Fettsäurealkylester der Formel (I) herstellt, bei der R^1CO für einen linearen, gesättigten Acylrest mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, R^2 für und R^3 für jeweils eine Methylgruppe und n für Zahlen von 8 bis 15 steht.

3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als Katalysatorkomponente (a) Kaliumhydroxid und/oder Natriummethylat einsetzt.

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als Katalysatorkomponente (b) Ethylenglycol einsetzt.

5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die Katalysatorkomponente (a) in Mengen von 0,1 bis 1,5 Gew.-% — bezogen auf die Endprodukte — einsetzt.

6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die Katalysatorkomponente (b) in Mengen von 0,5 bis 5 Gew.-% — bezogen auf die Endprodukte — einsetzt.

7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die Alkoxylierung in an sich bekannter Weise unter autogenem Druck bei Temperaturen im Bereich von 140 bis 180°C durchführt.